

DERWENT-ACC-NO: 1995-078191

DERWENT-WEEK: 199511

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Field fabricating gasket compsn. - comprises silicon sensitive isocyanurate cpd. for good adhesion to material wetted by rust preventive oil.

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA SILICONE KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0148802 (June 21, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 07003164 A</u>	January 6, 1995	N/A	011	C08L 083/07

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07003164A	N/A	1993JP-0148802	June 21, 1993

INT-CL (IPC): C08K005/3477, C08L083/05 , C08L083/07 , C09J183/05 , C09J183/07 , C09K003/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07003164A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises 100 pts.wt. of (A) alkenyl gp.-contg. polyorganosiloxane having siloxane unit formula R_{1a}R_{2b}SiO(4-(a+b))/2 (I) and at least two R₁ in the mol.; (B) polyorganohydrosiloxane having siloxane unit of formula R_{3c}HdSiO(4-(c+d))/2 (II) and at least three hydrogen atoms connected to silicon atom in the mol. in amt. of that 0.25-8.0 hydrogen atoms connected to silicon atom exist per one alkenyl gp. of the component (A); (C) catalyst selected from platinum and platinum cpd. in amt. of 0.1-500 ppm against the component (A) as platinum atom; (D) 0.1-10 pts.wt. of silicon-sensitive isocyanurate of formula (III) having at least three -OR₅ gps. in the mol.; and 0.1-10 pts.wt. of organic solvent. In formula (I) R₁ is alkenyl gp.; R₂ is (un)subst. monovalent hydrocarbon gp. contg. no aliphatic unsatd. bond; a is 1-3; b is

0-2, but a+b is 1-3. In formula (II) R3 is (un)subst. monovalent hydrocarbon gp.; c is 0-2; d is 1-3; but c+d is 1-3. R4 is H, monovalent (un)subst. hydrocarbon gp. or -(CH₂)_nSi-(OR₅)_aR_{63-a}, but at least one is gp. -(CH₂)_nSi)OR₅)_aR_{63-a}; R₅ is 1-6C alkyl or alkoxy; R₆ is 1-3C alkyl; n is 1-5; a is 1-3.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is useful for preparing gasket used in engine room of motor car. The compsn. shows superior adhesion to material wetted by rust preventive oil, engine oil and other oily contaminants.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: FIELD FABRICATE GASKET COMPOSITION COMPRISE SILICON SENSITIVE

ISOCYANURATE COMPOUND ADHESIVE MATERIAL WET RUST PREVENT OIL

DERWENT-CLASS: A26 A88 E13 G04

CPI-CODES: A06-A00E; A08-C08; A08-C09; A08-M01; A12-H08; A12-T04C; E05-E02;
E05-E02C; E05-E02D; E07-D13B; G04-B02; N02-F02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B614 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B744 B831
B832 B833 F011 F012 F013 F014 F015 F016 F580 H2
H211 H212 H213 H581 H582 H583 H584 H589 H713 H716
H721 H722 H723 J5 J523 L9 L910 L999 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M273 M280 M281
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M320 M321 M322
M323 M332 M342 M361 M383 M391 M392 M393 M411 M413
M510 M521 M530 M540 M781 M903 M904 Q331 Q337

Ring Index

00212

Markush Compounds

199511-C7201-U

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-3164

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl.⁶

C 08 L 83/07

C 08 K 5/3477

C 08 L 83/05

C 09 J 183/05

183/07

識別記号

L R N

序内整理番号

F I

技術表示箇所

L R P

J G H

J G G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-148802

(22) 出願日 平成5年(1993)6月21日

(71) 出願人 000221111

東芝シリコーン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 長岡 久幸

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

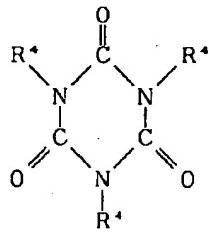
(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 油汚染面接着性F I P G組成物

(57) 【要約】

【構成】 付加反応型の硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に、それぞれ特定量の、一般式

【化12】



(分子中、R⁴ のうち少なくとも1個は、-(CH₂)_nSi(OR⁵)_aR⁶_{3-a}である)で示されるケイ素官能性イソシアヌレートと有機溶媒とを配合した油汚染面接着性F I P G組成物。

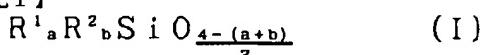
【効果】 炭化水素油などで汚染された基材面を洗浄せずに良好な接着性が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式:

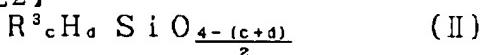
【化1】



(式中、 R^1 はアルケニル基を表し； R^2 は脂肪族不飽和結合を含まない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； a は1～3の整数であり； b は0～2の整数であり；ただし、 $a+b$ は1～3の整数である) で示されるシロキサン単位を有し、 R^1 を分子中に少なくとも2個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部；

(B) 一般式:

【化2】

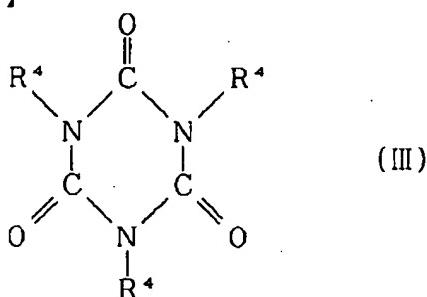


(式中、 R^3 は置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； c は0～2の整数であり； d は1～3の整数であり；ただし、 $c+d$ は1～3の整数である) で示されるシロキサン単位を有し、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン、(A) 成分中のアルケニル基1個に対して、(B) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.25～8.0個になる量；

(C) 白金および白金化合物からなる群から選ばれた触媒、(A) 成分に対して白金原子として0.1～500PPM；

(D) 一般式:

【化3】



(式中、 R^4 はたがいに同一でも相異なっていてもよく、水素原子、1価の置換もしくは非置換の炭化水素基または $-(CH_2)_n Si(OR^5)_a R^{6-3-a}$ 基を表す。ただし、分子中、 R^4 のうち少なくとも1個は $-(CH_2)_n Si(OR^5)_a R^{6-3-a}$ 基である。ここに R^5 は炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシアルキル基を表し； R^6 は炭素数1～3のアルキル基を表し； n は1～5の整数であり； a は1～3の整数である) で示され、分子中に少なくとも3個の $-OR^5$ 基を有するケイ素官能性イソシアヌレート0.1～10重量部；および

(E) 有機溶媒1～30重量部を含む油汚染面接着性F

10

IPG組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ポリオルガノシロキサン系接着性組成物に関し、さらに詳細には、必須成分としてそれぞれ特定量のケイ素官能性イソシアヌレートと有機溶媒とを含有することにより、防錆油やエンジンオイルなどの炭化水素油のような有機油状物で汚染された基材表面に対しても高い接着性を示し、とくに現場成形ガスケット（以下、FIPGという）として用いられるシール剤として有用なFIPG組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車エンジンに用いる材料に対する耐熱性の要求が高まるにつれて、エンジン廻りのシール用として、シリコーンゴムガスケットが広く用いられている。なかでも、従来の定形ガスケットに代えて、ガスケットの在庫管理およびエンジン製作の工程管理が容易であり、シール性能も信頼性が高いことから、室温硬化性のシリコーンゴムを利用したFIPG方式が採用されており、作業性や耐熱性などにおいて高い評価が得られている。

【0003】しかしながら、エンジン周辺のシール部は、しばしば、防錆油で濡れてしまったり、エンジン部品の組立ての際にその作業を円滑に行うためにエンジンオイルに浸され、濡れているなど、炭化水素油をはじめ、動植物油、合成油などの有機油状物に汚染されている状態にある。このため、これらの汚染された表面よりウェスなどで上記炭化水素油などをぬぐい去ってから、この部分にFIPG用シール剤を用いてシールする。しかし、

30 この部分に付着した炭化水素油のような有機油状物が完全に取り除かれてはいないことから、接着シールが完全には行われず、たとえばオイルパンのシールにおいて、このような汚染面にFIPGによるシール作業が行われた場合には、使用中にエンジンオイルの漏洩などのトラブルを発生することがあった。また、FIPGシール剤はロボットにより自動塗布されているが、前述のウェスによる拭取り作業は手作業で行われるため、これが一連の作業の自動化を阻むという不具合があった。

【0004】このような問題を解決するために、特表昭63-500178号公報には、ポリオルガノシロキサンの末端シラノール基とケイ素官能性ケイ素化合物との間の縮合反応によって硬化する縮合反応型ポリオルガノシロキサン組成物に、定着剤としてオキシム（アルコキシ）シリルアルキル尿素化合物を含む接着剤が開示されている。しかしながら、この化合物を利用して、組成物に上記の問題を解消させるような油汚染面接着性を付与するまでには至っていない。

【0005】また、特開昭48-15960号公報および特開昭54-90350号公報には、縮合反応型のポリオルガノシロキサン組成物に、接着性付与剤としてト

50

3

リス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートのようなケイ素官能性イソシアヌレートを用いることが開示されている。しかし、単にこのようなケイ素官能性イソシアヌレートを配合したものは、清浄な基材に対しては優れた接着性を示すけれども、炭化水素油などで汚染された基材への接着性は悪いので、油汚染面接着用のFIPGシール剤として用いることはできない。

【0006】未硬化の状態で流動性を有し、硬化によってゴム状弾性体を与えるポリオルガノシロキサン組成物としては、上述の縮合反応型のほかに、ケイ素原子に結合したアルケニル基とSi-H結合の間の付加反応によって硬化する付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物があり、深部硬化性が優れ、加熱によって短時間に硬化しうるという特徴がある。この硬化機構によるポリオルガノシロキサン組成物は一般には接着性を示さないが、分子中にビニル基、メタクリロイル基、エステル結合、アルコキシ基などを有する有機ケイ素化合物を配合することにより、各種基材への接着性を付与された付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物が得られ、加熱硬化が可能な条件で使用されるFIPGや、一方の基材の表面に処理し、硬化させた後に他方の部材を装着し、圧縮して使用するドライタイプのFIPGとして広く用いられている。しかし、このような接着性の付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物においても、油汚染面に対して優れた接着性を有するものは得られていない。

【0007】付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物に接着性を付与するために、イソシアヌル環を有する化合物を用いることも行われている。たとえば特開昭51-139854号公報には、付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物に、トリアルコキシランまたはその加水分解物とトリアリルイソシアヌレートを配合して、該組成物に接着性を付与しうることが開示されている。

【0008】特開昭63-75063号公報には、トリアリルイソシアヌレートのヒドロシリル化によって得られる、シロキサン鎖の末端ケイ素原子に水素原子が結合したトリシロキサニルイソシアヌレート化合物を、付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物に配合して、接着性を付与することを開示している。

【0009】しかし、これらにおいても、油汚染面への接着性は改善されていない。

【0010】さらに、特開昭57-137355号公報には、付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物に接着性および密着性を付与するために、アリル基およびオルガノシリル基を有するイソシアヌル化合物を配合することが開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述のような従来技術の欠点を克服して、防錆油やエンジンオイルなどの炭化水素油のような有機油状物で汚染された基材より、該有機油状物をぬぐい去ることなしにFIPG

組成物によるシール作業を行っても、接着不良箇所が発生しないような、油汚染面接着性に優れた付加反応型ポリオルガノシロキサン系FIPG組成物を提供することである。

【0012】

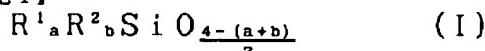
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物に、それぞれ特定量のケイ素官能性イソシアヌレートおよび有機溶媒を併用することにより、上記の目的に適合し、油汚染金属表面に対しても良好な接着性を有する組成物が得られることを見出しつて、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明の油汚染面接着性FIPG組成物は、

(A) 一般式：

【0014】

【化4】

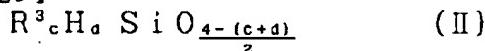


【0015】(式中、R¹はアルケニル基を表し；R²は脂肪族不飽和結合を含まない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し；aは1～3の整数であり；bは0～2の整数であり；ただし、a+bは1～3の整数である)で示されるシロキサン単位を有し、R¹を分子中に少なくとも2個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部；

(B) 一般式：

【0016】

【化5】



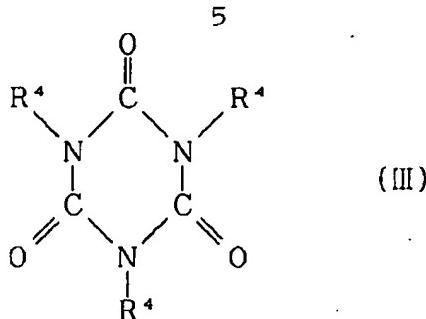
【0017】(式中、R³は置換または非置換の1価の炭化水素基を表し；cは0～2の整数であり；dは1～3の整数であり；ただし、c+dは1～3の整数である)で示されるシロキサン単位を有し、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン、(A)成分中のアルケニル基1個に対して、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.25～8.0個になる量；

【0018】(C)白金および白金化合物からなる群から選ばれた触媒、(A)成分に対して白金原子として0.1～500ppm；

(D) 一般式：

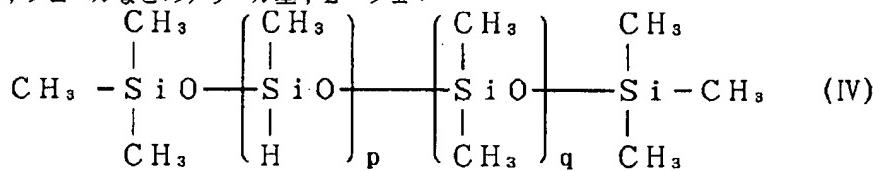
【0018】

【化6】

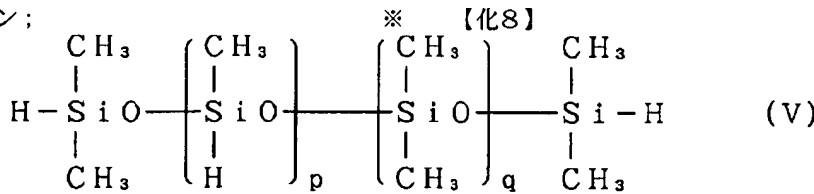


【0019】(式中、R⁴ はたがいに同一でも相異なつてもよく、水素原子、1価の置換もしくは非置換の炭化水素基または-(CH₂)_nSi(OR⁵)_aR⁶_{3-a}基を表す。ただし、分子中、R⁴ のうち少なくとも1個は-(CH₂)_nSi(OR⁵)_aR⁶_{3-a}基である。ここにR⁵ は炭素数1~6のアルキル基またはアルコキシアルキル基を表し; R⁶ は炭素数1~3のアルキル基を表し; nは1~5の整数であり; aは1~3の整数である)で示され、分子中に少なくとも3個の-OR⁵ 基を有するケイ素官能性イソシアヌレート0.1~10重量部; および
(E) 有機溶媒1~30重量部を含むことを特徴とする。

【0020】本発明に用いられる(A)成分のアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンは、本発明のFIPG組成物のベースポリマーであり、前述の式(I)で示されるシロキサン単位中に、ケイ素原子に直結したアルケニル基R¹を有する。シロキサン骨格は直鎖状もしくは分岐状のいずれでもよく、またこれらの混合物であってもよい。R¹としては、ビニル、アリル、1-ブチニル、1-ヘキセニルなどが挙げられるが、合成の容易さからビニル基が好ましい。R²およびその他のシロキサン単位のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシリル、ドデシルなどのアルキル基；フェニルなどのアリール基；2-フェ



【0025】(式中、pは3~100、qは0~100の整数を表わす)で示される直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン；



- * ニルエチル、2-フェニルプロピルなどのアラルキル基；クロロメチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルなどの置換炭化水素基などが例示される。これらのうち、合成しやすく、しかも硬化後に良好な物理的性質を保つうえで必要な重合度をもち、かつ硬化前には低い粘度を保持するという点から、メチル基が最も好ましい。硬化後の組成物に耐寒性が求められるときは少量のフェニル基を、また耐油性が求められるときは3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を含有させるなど、任意に選択することができます。

【0021】式(I)で示されるシロキサン単位は、ポリオルガノシロキサン(A)の分子鎖の末端、途中のいずれに存在しても、またその両方に存在してもよいが、硬化後の組成物に優れた機械的性質を与えるためには、少なくとも末端に存在することが好ましい。

【0022】本発明に用いられる(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、ケイ素原子に結合した水素原子が、式(II)で示されるシロキサン単位中に存在し、そのSi-H結合と、(A)成分中のアルケニル基との付加反応により、架橋剤として働く成分である。R³およびその他のシロキサン単位の有機基としては、(A)成分におけるR²と同様のものが例示され、合成が容易な点から、メチル基が最も好ましい。このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、シロキサン骨格が直鎖状、分岐状もしくは環状のいずれであってもよい。

【0023】(B) 成分の具体例としては、以下のものが挙げられる

a. $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 及び SiO_2 単位からなる
 b. 分岐状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン
 c. 次式 (IV) :

卷之三

100.2

※ c. 次式 (V) :

[0026]

【化8】

【0027】(式中、 p は1~100、 q は0~100★50★の整数を表わす)で示される直鎖状ポリオルガノハイド

ロジエンシロキサン。

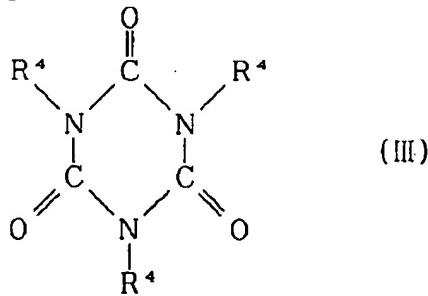
【0028】(B)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基1個に対し、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の数が0.25～8.0個となるような量であり、機械的性質の優れた硬化物が得られることから、0.3～4.0個となる量が好ましい。上記のアルケニル基1個に対する水素原子の数が0.25個未満の場合は、架橋密度が低くなり過ぎるため組成物の硬化が十分進行せず、硬化後でも流動性であるなど、所望の物理的性質が得られず、好ましくない。また、水素原子が8.0個を超えると硬化時に発泡しやすく、硬化後の耐熱性が低下し、好ましくない。また、(B)成分は(A)成分に対する相溶性の優れていることが好ましい。

【0029】本発明に用いられる(C)成分の白金および白金化合物から選ばれる触媒は、(A)成分のアルケニル基と(B)成分のヒドロシリル基との間の付加反応を促進するもので、白金の単体(白金黒)、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金とアルコールより得られる錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、その他の白金配位化合物、あるいはアルミナ、シリカなどの担体に白金の単体を担持したものなどを用いることができる。塩化白金酸または白金-オレフィン錯体はアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などに溶解したものを使用することが好ましい。また固体のものは分散性をよくするために細かく粉碎する必要があり、使用する担体も粒径が小さく、比表面積の大きいものが好ましい。(C)成分の使用量は、(A)成分に対する白金原子として0.1～500ppmの範囲が好ましい。0.1ppm未満では効果が少なく、500ppmを越えても特に硬化速度の向上などが期待できない。

【0030】本発明で用いられる(D)成分のケイ素官能性イソシアヌレートは、(E)成分とともに本発明の組成物の油汚染面接着性に寄与する成分であり、一般式：

[0031]

〔化9〕



【0032】(式中、R⁴ は前述のとおり)で表される。分子中の3個のR⁴ のうち少なくとも1個は、一般式—(CH₂)_nSi(OR⁵)_aR⁶_{3-a}で示される、ケイ素官能性基—OR⁵ を有する基である。また、該ケ

イ素官能性イソシアヌレートは、組成物に優れた油汚染面接着性を付与するために、ケイ素官能性基—OR⁵を分子中に少なくとも3個有している。R⁵は直鎖状でも分岐状でもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチルのようなアルキル基；およびメトキシエチル、エトキシエチル、ブトキシエチルのようなアルコキシアルキル基が例示され、反応性の点から、メチル、エチル、プロピルおよびメトキシエチルが好ましい。nは合成および取扱の容易なことから1～5の整数から選ばれ、耐加水分解性およびそれによる組成物の接着性の持続性、ならびに合成が容易なことを勘案して、nが3であることが好ましい。aは1～3の整数であり、少量の(D)成分の配合で優れた油汚染面接着性が得られることからは、aは3であることが好ましい。R³としてはメチル、エチルおよびプロピルが挙げられ、合成が容易なことからメチルが好ましい。

【0033】このようなケイ素官能性基—OR⁵ を有するR⁴ の存在が、イソシアヌル環の存在とともに、本発明の接着剤の油汚染面接着性に大きく寄与している。

20 このようなR⁴としては、トリメトキシシリルプロピル、トリエトキシシリルプロピル、トリプロポキシシリルプロピル、トリブロキシシリルプロピル、トリス(メトキシエトキシ)シリルプロピル、トリス(エトキシエトキシ)シリルプロピル、トリス(ブトキシエトキシ)シリルプロピル、トリメトキシシリルメチル、トリエトキシシリルメチル、ジメトキシ(メチル)シリルプロピル、ジエトキシ(メチル)シリルプロピル、メチルビス(メトキシエトキシ)シリルプロピル、メトキシ(ジメチル)シリルプロピルなどが例示され、合成が容易で効果が大きいことから、トリメトキシシリルプロピル、トリエトキシシリルプロピル、トリス(メトキシエトキシ)シリルプロピルなどが好ましい。

30

【0034】上記のケイ素含有基以外のR⁴としては、水素原子のほか；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルのようなアルキル基；2-フェニルエチルのようなアラルキル基；フェニルのようなアリール基；ビニル、アリルのようなアルケニル基；およびクロロメチル、2-アミノエチル、3-アミノプロピルのような1価の置換炭化水素基が例示され、合成が容易なことから、水素原子、メチル基、アリル基などが好ましい。

【0035】FIPGは、使用目的に応じて、シールを行った当初の接着性を、その機械ないし部品の使用期間中にわたって保持することが好ましい用途と、当初は高い接着性を示し、以後は使用後の点検、補修、交換などの際にシール部分を取りはずしやすいうように、強固な接着性をそのまま保持しない方が好ましい用途とがある。後者の場合、 R^4 がすべて- $(CH_2)_n Si(OR^5)_a R^6$ _{3-a}であることが好ましい。

50 【0036】(D)成分の配合量は、(A)成分100

重量部あたり0.1～1.0重量部、好ましくは0.2～5重量部の範囲である。0.1重量部未満では油汚染面接着性の向上が十分ではなく、1.0重量部を越えると接着性に好ましくない影響を生ずるからである。

【0037】本発明に用いられる(E)成分の有機溶媒は、基材表面に存在する油膜を希釈して、接着面への(D)成分の配向を容易にすることにより、(D)成分とともに、本発明の接着剤に油汚染面接着性を付与する役割を果たすものである。(E)成分としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルのようなエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンのような炭化水素系溶媒；ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶媒；およびオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペニタシロキサン、環状シロキサンオリゴマー混合物のようなシロキサン系溶媒などが例示され、汚染油に対する溶解希釈性の優れていることから、エステル系溶媒および炭化水素系溶媒が好ましい。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0038】(E)成分の配合量は、(A)成分1.00重量部に対して1～3.0重量部、好ましくは2～2.0重量部の範囲である。1重量部未満では油汚染面への接着性を向上させる効果がなく、3.0重量部を越えると、硬化後のゴム状弾性体の機械的特性が低下するばかりでなく、密閉系における接着性が低下する。

【0039】上記の(A)～(E)成分を含む本発明の組成物には、硬化後のゴム状弾性体に機械的強度や硬さを付与する目的で、通常、無機質充填剤が併用される。無機質充填剤としては、当該業者の間で公知なものでよく、たとえば煙霧質シリカ、沈殿シリカ、シリカエアロゲル、粉碎シリカ、けいそう土、炭酸カルシウムなどが挙げられる。これらの無機質充填剤は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよく、また、そのまま用いても、表面をポリジメチルシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシラザンのような有機ケイ素化合物で処理して用いてもよい。

【0040】このような充填剤の配合量は、充填剤の種類や組成物の使用目的によっても異なるが、(A)成分1.00重量部に対して1.50重量部以下が好ましい。1.50重量部を越えると、未硬化の状態における作業性が悪く、また、硬化後の組成物が十分な機械的性質を示さない。

【0041】本発明の組成物に、さらに他の接着性向上剤を併用しても差支えない。また、油希釈剤や攪油剤を配合しても差支えない。さらに、必要に応じて、顔料、染料、耐熱性向上剤、難燃剤、反応遮延剤などを配合してもよい。

【0042】本発明の組成物は、通常、(A)成分と

(B)成分とを含む混合物、ならびに(A)成分と(C)成分とを含む混合物に分割して別々の容器に保存し、使用直前に両者を均一に混合して使用に供される。

(D)成分、(E)成分、充填剤および必要に応じて配合される他の成分は、適宜、上記のいずれかまたは両方の混合物に配合される。場合によっては、(A)成分のすべてを一方の混合物に配合してもよい。また、適切な反応遮延剤の存在下に、または(C)成分の種類と量を適切に選択することにより、(A)～(E)成分および必要なその他の成分を单一の容器に保有することもできる。なお、(D)成分は分子中に加水分解性のアルコキシ基を含有するので、(D)成分を配合するときの混合、および(D)成分を配合した混合物の保存は、湿気を遮断した状態で行うことが好ましい。

【0043】基材表面に塗布された本発明のFIPG組成物は、加熱により迅速に硬化し、前述のように、金属のような基材の表面が油汚染面であっても接着性を発現する。したがって、一方の基材表面に塗布した後、未硬化の状態で他方の基材表面を圧着し、加熱することにより(ウェットタイプ)、または加熱硬化させて得た表面に他方の部材を圧着することにより(ドライタイプ)、FIPGとして用いることができる。

【0044】

【発明の効果】本発明の組成物は、(D)成分と(E)成分をともに含有することにより、防錆油やエンジンオイルなどの炭化水素油のような有機油状物で濡れた基材表面に対して、優れた接着耐久性を示す。

【0045】そのため、本発明の組成物をFIPGシール剤として用いることによって、上述のような有機油状物で汚染された基材表面を、ウェスなどで清浄することなくFIPGシール作業を行っても、接着不良のない完全な接着シールが可能になった。このため、基材表面の清浄作業を省略できるので、エンジン製造などにおける工程の合理化に、きわめて有効である。

【0046】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例中、部はすべて重量部を意味する。

【0047】実施例および比較例において(D)成分として用いられるケイ素官能性イソシアヌレート化合物は、次のD-1～D-6であり、その分子構造は下記のとおりである。

D-1 : トリス(トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート
 D-2 : トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート
 D-3 : ビス(トリプロポキシシリルプロピル)イソシアヌレート
 D-4 : トリメトキシシリルプロピルジアリルイソシア

11

ヌレート

D-5 : トリス [トリ (2-メトキシエトキシ) シリル

プロピル] イソシアヌレート

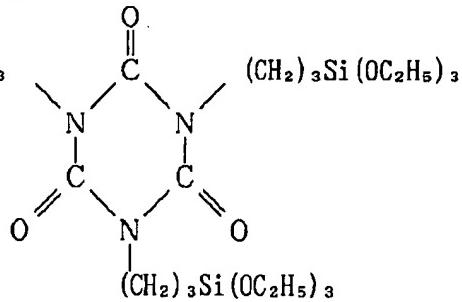
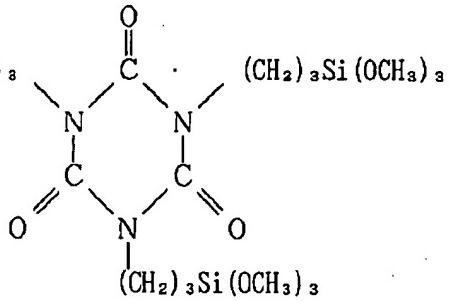
D-6 : ビス (メチルジメトキシシリルプロピル) アリ *

12

* ルイソシアヌレート

【0049】

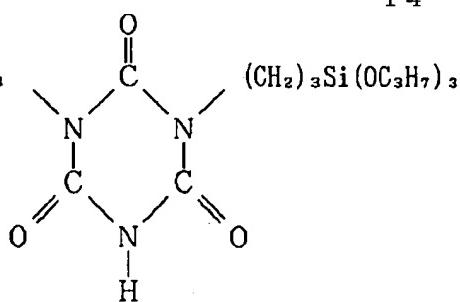
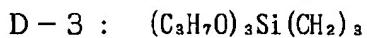
【化10】

D-1 : $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3$ D-2 : $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3$ 

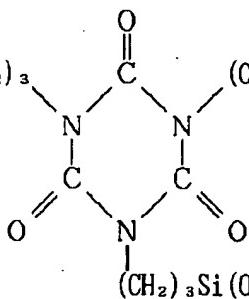
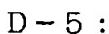
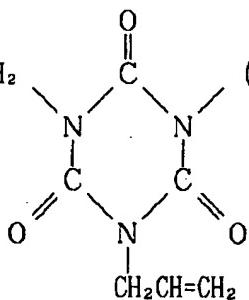
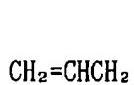
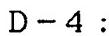
【0050】

※ ※ 【化11】

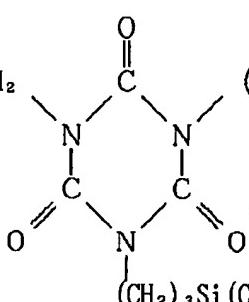
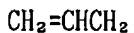
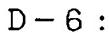
13



14



a



【0051】実施例1

25°Cにおける粘度が3,000cStであり、ジメチルビニルシリル基で両末端を封鎖されたポリジメチルシロキサン100部に、ジメチルジクロロシランで表面処理された煙霧質シリカ（比表面積約200m²/g）14部、および塩化白金酸の1%イソプロパノール溶液0.04部を加えて、均一になるまで混練した。ついで温気をしゃ断した状態で、ケイ素官能性イソシアヌレートD-1を1.5部、トリメチルシリル基で両末端を封鎖され、中間部分がメチルハイドロジェンシロキサン単位56モル%およびジメチルシロキサン単位44モル%からなり、25°Cにおける粘度が40cStのポリメチルハイドロジェンシロキサン2部および酢酸n-ブチル6部を加えて混練することにより、組成物を得た。

*【0052】長さ8cm、幅2.5cm、厚さ0.2cmのアルミニウム被着体とスチール被着体のそれぞれに、5W-30エンジンオイルを0.05gずつ塗布した。これらの被着体を使って、上記組成物を被着体のエンジンオイル塗布面で挟み込むようにして、図1に示すようなアルミニウムとスチールとのせん断接着試験体を作製した。オープン中で120°Cに1時間加熱して硬化させた後、引張試験機によって、引張速度50mm/minでせん断接着試験を行い、せん断接着強さと凝集破壊率を求めた。その結果を表1に示す。また、5W-30オイルを塗布しないで同様の試験を行った結果も、表1に併記する。

【0053】

*50 【表1】

表1

	(D) 成分		(E) 成分		接 着 性			
	種類	量 (部)	種類	量 (部)	5W-30 オイル塗布	C F (%)	オイル塗布せず	C F (%)
実施例	1	D-1	1.5	酢酸n-ブチル	6	15.2	100	15.7
	2	D-2	1.3	キシレン	6	16.5	95	16.3
比較例	1	-	-	-	-	測定不能	0	13.2
	2	D-1	1.5	-	-	9.5	60	15.9
	3	-	-	酢酸n-ブチル	6	11.2	75	13.2

(注) L S S : せん断接着強さ

C F : 凝集破壊率

【0054】実施例2、比較例1~3

表1のように(D)、(E)成分を配合した以外は実施例1と同様にして、組成物を調製した。すなわち、実施例1に対して、実施例2は(D)成分としてケイ素官能性イソシアヌレートのエトキシ基をメトキシ基に代えたD-2を用い、(E)成分の酢酸n-ブチルの代わりにキシレンを用いたもの、比較例1は(D)、(E)成分を配合しないもの、比較例2および3は実施例1に用いた(D)、(E)成分のそれ一方のみを用いたものである。

【0055】これらの組成物を使って、実施例1と同様にしてそれぞれせん断接着体を作製し、せん断接着試験を行った。その結果を表1に示す。

【0056】実施例3

25°Cにおける粘度が2,000cStであり、ジメチルビニルシリル基で両末端を封鎖されたポリジメチルシリカ(比表面積約200m²/g)24部、および塩化白金酸とテトラメチルジビニルジシロキサンから得られた錯体(白金含有量1.9%)0.01*

*部を加えて、均一になるまで混練した。ついで湿気をしゃ断した状態で、ケイ素官能性イソシアヌレートD-3を1.2部、トリメチルシリル基で両末端を封鎖され、中間部分がメチルハイドロジェンシロキサン単位50モル%およびジメチルシリカ(比表面積約200m²/g)24部を加えて混練することにより、組成物を調製した。

【0057】これを用いて、実施例1と同様な方法により、せん断試験体を作製して加熱硬化させた。作製した試験体のうち、半分については10W-30エンジンオイルに浸漬して、120°Cで10日間の劣化試験を行い、その後、実施例1と同様にして、せん断接着試験を行った。得られた結果を表2に示す。試験体の残余については、10W-30エンジンオイルによる浸漬、劣化を行わずに、同様のせん断試験を実施した。得られた結果を表2に併記する。

【0058】

【表2】

17

18

表2

	接 着 性							
	10W-30処理せず				10W-30劣化処理			
	5W-30 オイル塗布		5W-30 オイル塗布せず		5W-30 オイル塗布		5W-30 オイル塗布せず	
	L S S (kgf/cm ²)	C F (%)	L S S (kgf/cm ²)	C F (%)	L S S (kgf/cm ²)	C F (%)	L S S (kgf/cm ²)	C F (%)
実施例3	25.6	100	27.0	100	19.8	85	20.7	75
実施例4	19.1	95	19.5	100	16.8	85	17.7	95

(注) L S S : せん断接着強さ
C F : 凝集破壊率

【0059】実施例4

25°Cにおける粘度が5, 000cStであり、ジメチルビニルシリル基で両末端を封鎖されたポリジメチルシリコン100部に、ヘキサメチルシラザンで表面処理された煙霧質シリカ（比表面積約180m²/g）16部、および塩化白金酸と2-エチルヘキサンオールを加熱して得られた錯体（白金含有量0.7%）0.06部を加えて、均一になるまで混練した。ついで湿気をしゃ断した状態で、ケイ素官能性イソシアヌレートD-4を2.5部、ジメチルハイドロジェンシリル基で末端封鎖され、中間部分がメチルハイドロジェンシリコン単位23モル%およびジメチルシリコン単位77モル%からなり、25°Cにおける粘度が80cStのポリメチルハイドロジェンシリコン2.5部およびオクタメチルシリコントラシリコン10部を加えて混練することにより、組成物を得た。

【0060】これを用いて、実施例3と同様にしてせん*

* 断試験体を作製し、これらの試験体について、実施例3と同様のせん断接着試験を行った。得られた結果を表2に示す。

【0061】実施例5、6

20 (D) 成分として、D-1の代わりに表3に示す種類と量のケイ素官能性イソシアヌレートをそれぞれ配合した以外は実施例1と同様にして、組成物を調製した。すなわち、(D) 成分として、実施例5ではトリス（2-メトキシエトキシ）シリルプロピル基を、実施例6ではメチルジメトキシシリルプロピル基をケイ素官能基として有するものを用いた。これらの接着剤を用いて、それぞれ実施例1と同様のせん断接着試験体を作製し、5W-30オイル塗布面および非塗布面について、それぞれせん断接着試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

表3

	(D) 成分	接 着 性			
		5W-30 オイル塗布		オイル塗布せず	
	種 類	量 (部)	L S S (kgf/cm ²)	C F (%)	L S S (kgf/cm ²)
実施例5	D-5	1.7	14.8	100	15.3
実施例6	D-6	2.8	15.5	100	15.0

(注) L S S : せん断接着強さ
C F : 凝集破壊率

【図面の簡単な説明】

※2 スチール板

【図1】せん断接着試験の試験体の概略図である。

3 エンジンオイル塗布面

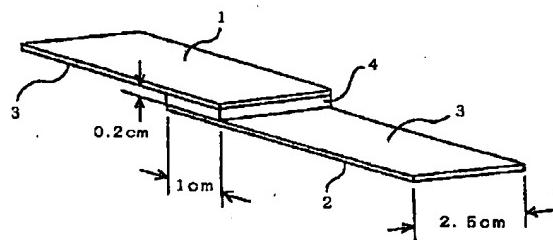
【符号の説明】

4 硬化したFIPG組成物

1 アルミニウム板

※

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 09 K 3/10

識別記号 庁内整理番号

G

F I

技術表示箇所